

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140755

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

D04H 1/40
B32B 19/04
C09J 7/02
D06M 11/74
D06M 13/292
D06M 15/27
// D03D 15/12

(21)Application number : 09-307230

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1997

(72)Inventor : YAMAGUCHI BUNJI
TONO MASAKI
MIURA HITOMI
AMANO HIROFUMI
NUMATA NORIO

(54) FIRE-RESISTING AND HEAT-INSULATING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fire-resisting and heat-insulating sheet that forms heat-insulating swollen layers, when it is heated by applying a phosphorus compound, a thermally expandable graphite undergoing a neutralization treatment as well as a water-containing inorganic substance and/or inorganic carbonate to woven fabric or nonwoven fabric made of non-combustible fibers.

SOLUTION: Woven fabric or non-woven fabric of non-combustible fibers such as ceramic fibers or glass fibers of 0.5-10 mm thickness is treated with 50-1,500 mg, per 1 cm³ of the woven or non-woven fabric, of ammonium polyphosphate and 5-200 mg of thermally expandable graphite undergoing a neutralization treatment, together with a half to double amount, based on both of above-cited additives, of water-containing inorganic substance such as aluminum hydroxide or magnesium hydroxide and/or a carbonate salt such as calcium carbonate or zinc carbonate. Then, 100 pts.wt. of a (meth)acryl monomer component and 0.2-10 pts.wt. of a silane coupling agent bearing a copolymerizable double bond are copolymerized on one or both faces of the woven or non-woven fabric to provide acrylic adhesive layer(s) of 10-200 μ m thickness and, in addition, a wire net(s) are laminated to give the objective fire-resisting and heat-insulating sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140755

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | F I | |
|-------------------------------------|------|----------------|---|
| D 0 4 H 1/40 | | D 0 4 H 1/40 | |
| B 3 2 B 19/04 | | B 3 2 B 19/04 | |
| C 0 9 J 7/02 | | C 0 9 J 7/02 | Z |
| D 0 6 M 11/74 | | D 0 6 M 13/292 | |
| 13/292 | | 15/27 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|------------------|----------|-----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平9-307230 | (71) 出願人 | 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997)11月10日 | (72) 発明者 | 山口 文治 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 戸野 正樹 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 三浦 仁美 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 耐火断熱シート

(57) 【要約】

【課題】 初期厚み薄くても、加熱・燃焼時に体積膨張することによって、強固な断熱膨張層を形成して耐火性能を発現すると共に、施工時の作業性を向上させた耐火断熱シートを提供する。

【解決手段】 不燃性繊維からなる厚み0.5～1.0mの織布又は不織布の繊維間に、リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛を担持する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不燃性繊維からなる厚み0.5～10mmの織布又は不織布の繊維間に、リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛を担持する耐火断熱シートであって、それぞれの担持量は、前記リン化合物が織布又は不織布1cm³当たり50～1,500mgであり、前記中和処理された熱膨張性黒鉛が織布又は不織布1cm³当たり5～200mgであることを特徴とする耐火断熱シート。

【請求項2】 不燃性繊維からなる厚み0.5～10mmの織布又は不織布の繊維間に、リン化合物、中和処理された熱膨張性黒鉛、並びに、含水無機物及び／又は無機炭酸塩を担持する耐火断熱シートであって、前記リン化合物の含有量は織布又は不織布1cm³当たり50～1,500mgであり、前記中和処理された熱膨張性黒鉛の含有量は織布又は不織布1cm³当たり5～200mgであり、かつ、含水無機物及び／又は無機炭酸塩の担持量は、重量比で前記リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛の合計量の0.5～2倍であることを特徴とする耐火断熱シート。

【請求項3】 織布又は不織布と金網とが積層されてなることを特徴とする請求項1又は2記載の耐火断熱シート。

【請求項4】 織布又は不織布の片面又は両面に、(メタ)アクリル系モノマー成分100重量部、及び、該(メタ)アクリル系モノマー成分と共重合可能な二重結合を有するシランカップリング剤0.2～10重量部を含有する組成物を重合して得られる、厚さ10～200μmのアクリル系粘着剤層が設けられていることを特徴とする請求項1又は2記載の耐火断熱シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐火断熱シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、建築材料の分野において耐火性能は重要な性能の一つである。中でも建築材料に断熱被覆を施すことによって、耐火性能を付与する方法が一般に採用されている。このような耐火性能としては、単に材料自体が燃え難いばかりでなく、火炎を材料の裏面に回すことがない性質等も要求されている。セラミックブランケットに代表される不燃繊維からなる不織布、ALC(軽量気泡コンクリート)、PC(プレキャストコンクリート)板、ケイカル(ケイ酸カルシウム)板等に代表される無機材料は、これらの性能を併せ持つ材料として使用されている。

【0003】しかしながら、これらが耐火性能を発現するためには、断熱性の観点から被覆材の厚みを厚くする必要があった。例えば、ケイカル板の鉄骨被覆では耐火1時間の基準値を満足するには、25mm以上の厚みが

必要であった。

【0004】一方、EP0508751号出願明細書には、樹脂バインダーを介した不織布中に、熱膨張性黒鉛とケイ酸ナトリウムとを分散させた発泡防火材が提案されている。この発泡防火材は、薄い初期厚みを有し、加熱・燃焼時にのみ体積膨張することによって形成される断熱膨張層により防火効果を発現する。しかしながら、この材料では、断熱膨張層を保持するものが不織布を構成する繊維のみであるため保持力が十分でなく、断熱膨張層が被覆体から崩れて脱落する恐れがあった。従って、用途としては、目地部から炎が進入するのを防止する耐火目地材に限られていた。

【0005】また、上記発泡防火材は、建築部材の耐火被覆材として使用するには、平坦な壁面等への施工のみならず、曲面や角部への施工が容易であり、かつ短時間でできることが要求される。しかしながら、この発泡防火材は、一旦施工する曲面や角部の形状に変形させても、その直後に元の平坦な形状に戻ろうとする力が働く上に、表面に粘着性がないため、何らかの仮止め作業が必要であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、10mm以下の初期厚みであっても、加熱・燃焼時に体積膨張することによって、強固な断熱膨張層を形成して耐火性能を発現すると共に、施工時の作業性を向上させた耐火断熱シートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の発明(以下、本発明1という)である耐火断熱シートは、不燃性繊維からなる厚み0.5～10mmの織布又は不織布の繊維間に、リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛を担持する耐火断熱シートであって、それぞれの担持量は、前記リン化合物が織布又は不織布1cm³当たり50～1,500mgであり、前記中和処理された熱膨張性黒鉛が織布又は不織布1cm³当たり5～200mgであることを特徴とする。

【0008】本発明の請求項2記載の発明(以下、本発明2という)である耐火断熱シートは、不燃性繊維からなる厚み0.5～10mmの織布又は不織布の繊維間に、リン化合物、中和処理された熱膨張性黒鉛、並びに、含水無機物及び／又は無機炭酸塩を担持する耐火断熱シートであって、前記リン化合物の含有量は織布又は不織布1cm³当たり50～1,500mgであり、前記中和処理された熱膨張性黒鉛の含有量は織布又は不織布1cm³当たり5～200mgであり、かつ、含水無機物及び／又は無機炭酸塩の担持量は、重量比で前記リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛の合計量の0.5～2倍であることを特徴とする。

【0009】本発明1の耐火断熱シート(1)は、不燃性繊維からなるシート状の織布又は不織布の繊維間に、

リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛を担持する。

【0010】上記不燃性繊維としては、例えば、セラミック繊維、ガラス繊維、ロックウール繊維、繊維状金属等が挙げられる。不燃性繊維の繊維長、繊維径については、特に限定されないが、繊維長が長くなると繊維間の絡み合いが強くなり、形状保持性が強固になり、繊維長が短くなると膨張抑制が軽減された膨張倍率の高いシートが得られる。また、繊維径は、大きくなると織布又は不織布が硬くなって板状の不織布となり、小さくなると柔軟になる。

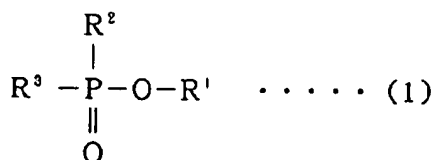
【0011】以上のように、繊維の形状によってシート性能を自由に選択できるが、例えば、セラミック繊維では、人体への影響（呼吸器官への吸入）から繊維径 $3\mu\text{m}$ 以上のものが、一般的に使用されている。

【0012】上記不燃性繊維からなる織布又は不織布は汎用のものが利用できる。上記不織布の製造方法としては、特に限定されず、有機系又は無機系バインダーを使用してシート化する方法；不燃性繊維の両面を樹脂フィルムでラミネートし圧着するようにシート化する方法等が挙げられる。

【0013】上記リン化合物としては特に限定されず、例えば、赤リン；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等の各種リン酸エステル；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム等のリン酸金属塩；ポリリン酸アンモニウム類；下記一般式（1）で表される化合物等が挙げられる。これらのうち、耐火性の観点から、赤リン、ポリリン酸アンモニウム類、及び、下記一般式（1）で表される化合物が好ましく、さらに、性能、安全性、コスト等の面から、ポリリン酸アンモニウム類がより好ましい。

【0014】

【化1】



【0015】式中、 R^1 、 R^3 は、水素、炭素数1～16の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は、炭素数6～16のアリール基を表す。 R^2 は、水酸基、炭素数1～16の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～16の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、炭素数6～16のアリール基、又は、炭素数6～16のアリールオキシ基を表す。

【0016】上記赤リンは、少量の添加で難燃効果が向上する。赤リンとしては、市販の赤リンを用いることが

できるが、耐湿性、混練時に自然発火しない等の安全性の点から、赤リン粒子の表面を樹脂でコーティングしたもの等が好適に用いられる。

【0017】上記ポリリン酸アンモニウム類としては、特に限定されず、例えば、ポリリン酸アンモニウム、メラミン変性ポリリン酸アンモニウム等が挙げられるが、特に難燃性、安全性、コスト等の点からポリリン酸アンモニウムが好適に用いられる。市販品としては、例えば、ヘキスト社製「AP422」、「AP462」；住友化学社製「スミセーフP」；チッソ社製「テラージュC60」等が挙げられる。

【0018】上記一般式（1）で表される化合物としては特に限定されず、例えば、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、2-メチルプロピルホスホン酸、 t -ブチルホスホン酸、2, 3-ジメチル- t -ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジオクチルフェニルホスホネート、ジメチルホスフィン酸、メチルエチルホスフィン酸、メチルプロピルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジオクチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジエチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ビス（4-メトキシフェニル）ホスフィン酸等が挙げられる。なかでも、 t -ブチルホスホン酸は、高価ではあるが、高難燃性の点において好ましい。

【0019】上記リン化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0020】上記中和処理された熱膨張性黒鉛とは、従来公知の物質である熱膨張性黒鉛を中和処理したものである。上記熱膨張性黒鉛は、天然鱗状グラファイト、熱分解グラファイト、キッシュグラファイト等の粉末を、濃硫酸、硝酸、セレン酸等の無機酸と、濃硝酸、過塩素酸、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素等の強酸化剤とで処理することにより生成するグラファイト層間化合物であり、炭素の層状構造を維持したままの結晶化合物である。

【0021】上述のように酸処理して得られた熱膨張性黒鉛は、更にアンモニア、脂肪族低級アミン、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等で中和することにより、上記中和処理された熱膨張性黒鉛が得られる。中和処理する理由は、酸性よりでは前述の無機物からなる不燃性繊維を腐食する恐れがあり、アルカリ性よりでは前述のリン化合物と反応の可能性があることから長期的安定性に欠けることが挙げられる。

【0022】上記脂肪族低級アミンとしては特に限定されず、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等が挙げられる。

【0023】上記アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、特に限定されず、例えば、カリウ

ム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム等の水酸化物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、有機酸塩等が挙げられる。

【0024】上記中和処理された熱膨張性黒鉛の粒度は、小さくなると膨張倍率が低くなるため、80メッシュ以上が好ましい。

【0025】上記中和処理された熱膨張性黒鉛の市販品としては、例えば、日本化成社製「CA-60S」、東ソー社製「GREP-EG」等が挙げられる。

【0026】上記リン化合物の不織布中における担持量は、少なくなると膨張した際の断熱層の強度（形状保持性）が十分でないため断熱層が破壊・脱落し、多くなると不織布に担持させることが困難になるので、不織布1cm³当たり50～1,500mgである。

【0027】上記中和処理された熱膨張性黒鉛の不織布中における担持量は、少なくなると膨張が十分ないため断熱性能が発揮されず、多くなると不織布に担持させることが困難になるので、不織布1cm³当たり5～200mgである。

【0028】次に、本発明2の耐火断熱シートについて説明する。本発明2の耐火断熱シート（2）は、不燃性繊維からなる不織布の繊維間に、リン化合物、中和処理された熱膨張性黒鉛、並びに、含水無機物及び／又は無機炭酸塩を担持する。

【0029】上記不燃性繊維からなる不織布、リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛は、本発明1と同様のものが用いられる。また、不織布中におけるリン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛の担持量は、本発明1と同様である。

【0030】本発明2で用いられる含水無機物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。上記含水無機物は、加熱時に脱水反応が起こり生成した水の吸熱作用によって、温度上昇が低減されて高い耐熱性が得られる点、及び、加熱残渣として酸化物が残存し、これが骨材となって働くことで残渣強度が向上する点で特に好ましい。

【0031】また、水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムは、脱水効果を発揮する温度領域が異なるため、併用すると脱水効果を発揮する温度領域が広がり、より効果的な温度上昇抑制効果が得られることから、併用することが好ましい。

【0032】上記含水無機物の粒径は、小さくなると嵩が大きくなって高充填化が困難となるので、脱水効果を高めるために高充填するには粒径の大きなものが好ましい。具体的には、粒径が18μmでは、1.5μmの粒径に比べて充填限界量が約1.5倍程度向上することが知られている。さらに、粒径の大きいものと小さいものとを組み合わせることによって、より高充填化が可能となる。

【0033】上記水酸化アルミニウムの市販品として

は、例えば、粒径1μmの「H-42M」（昭和電工社製）、粒径18μmの「H-31」（昭和電工社製）等が挙げられる。

【0034】本発明2で用いられる無機炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム等が挙げられる。上記リン化合物としてポリリン酸アンモニウムを使用した場合、無機炭酸塩はポリリン酸アンモニウムとの反応で膨張を促進すると考えられる。また、加熱残渣は有効な骨材として働き、断熱膨張層の強度を向上させる。

【0035】上記炭酸カルシウム、炭酸亜鉛等の金属炭酸塩は、上記リン化合物としてポリリン酸アンモニウムを使用した場合、ポリリン酸アンモニウムとの反応で膨張を促進すると考えられる。また、有効な骨材として働き、燃焼後に形状保持性の高い残渣を形成する。

【0036】上記炭酸カルシウムの市販品としては、例えば、粒径1.8μmの「ホワイトンSB赤」（白石カルシウム社製）、粒径8μmの「BF300」（白石カルシウム社製）等が挙げられる。

【0037】上記含水無機物及び／又は無機炭酸塩の不織布中における担持量は、少なくなると膨張が十分ないため断熱性能が発揮されず、多くなると不織布に担持させることが困難になるので、重量比で前記リン化合物及び中和処理された熱膨張性黒鉛の合計量の0.5～2倍である。

【0038】本発明の耐火断熱シート（1）及び（2）を得る際に、必要に応じて、有機系又は無機系のバインダーが用いられてもよい。バインダー量としては、特に限定されないが、添加量が少なくなると、不燃性繊維を固定できず、ばらけた状態の不織布しか得られず、多くなると燃焼性が高くなる。従って、バインダー量は、不燃性繊維や添加物を担持させるための最低量が好ましい。

【0039】上記無機系のバインダーとしては、例えば、ケイ酸ナトリウム、水ガラス等が用いられる。また、上記有機系のバインダーとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン-ブタジエンゴム、ポリ塩化ビニリデン、ポパール等が用いられる。

【0040】上記耐火断熱シート（1）及び（2）の製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

①不燃性繊維及び、リン化合物、熱膨張性黒鉛、含水無機物、無機炭酸塩等の充填剤を水又は有機溶剤中で混合し、得られたスラリーをシート状に広げて乾燥させる。

②不燃性繊維及び、リン化合物、熱膨張性黒鉛、含水無機物、無機炭酸塩等の充填剤を水又は有機溶剤中で混合し、懸濁状態になったものを抄紙する要領でシート化した後乾燥させる。

③不燃性繊維及び、リン化合物、熱膨張性黒鉛、含水無機物、無機炭酸塩等の充填剤を織り込みながら織布又は不織布を形成する。

④上記不燃性繊維からなる織布又は不織布を層状に重ね、その層間に、リン化合物、熱膨張性黒鉛、含水無機物、無機炭酸塩等の充填剤を敷き詰め、液状バインダーを含浸・乾燥するか、層間にバインダーを混在させておき、プレス等で一体化してシート化する。

【0041】上記製造方法では、必要に応じて、さらにバインダー成分が添加されてもよい。上記で得られたシート状の織布又は不織布をプレスして、密度を高くしてもよい。さらに、シートを何枚か重ねてバインダーし、プレス等の手段により一体化して用いてもよい。

【0042】上記織布又は不織布の嵩密度は、特に限定されないが、低くなると加熱初期の断熱効果が高くなり、高くなると大きく膨張しても繊維の絡み合いが完全に解けることがなく、形状が保持されるため、後述の膨張成分を多量に添加することができる。例えば、セラミック繊維単体の嵩密度としては、 $0.05 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ 程度のものが一般的である。

【0043】上記織布又は不織布の厚みは、薄くなると十分な断熱性能が発現されず、厚くなると被覆・断熱用途に用いる際に被覆に要する体積が大きくなり有効空間が狭くなるので、 $0.5 \sim 10 \text{ mm}$ に制限される。

【0044】本発明の耐火断熱シートは、金網が積層された状態であってもよい。金網を介在させることによって、本発明の耐火断熱シートを施工部位の曲面や角部に沿わせて施工する際に、変形を保持させることができるので施工が容易になり、作業性が向上する。また、施工部位の曲面や角部の形状に合わせて予め変形させたものを使用してもよい。

【0045】上記金網の厚さは、 $0.4 \sim 4 \text{ mm}$ が好ましい。厚さが、 0.4 mm 未満では耐火断熱シートを施工する際に、耐火断熱シートの復元力に抗して変形を保持することができず、 4 mm を超えると耐火断熱シートそのものを変形させるのが困難になる。

【0046】本発明の耐火断熱シートの片面又は両面に、アクリル系粘着剤層が設けられてもよい。アクリル系粘着剤層は、直接耐火断熱シートに塗布して形成するよりも、アクリル系粘着剤を予め離型紙上に塗布・乾燥して粘着剤層を形成した後、耐火断熱シート上に積層することが好ましい。

【0047】上記アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル系モノマー100重量部に対して、該(メタ)アクリル系モノマーと共重合可能なシランカップリング剤0.2~10重量部を含有する組成物を重合することにより得られるものが好ましい。

【0048】上記(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。また、上記シランカップリング剤としては、例えば、メタクリロイルシラン、ビニルシラン、アクリロイルシランなどが挙げられる。

【0049】上記アクリル系粘着剤は、上記(メタ)アクリル系モノマー及びシランカップリング剤を含有する組成物を、重合開始剤の存在下、通常の方法によって重合することにより得られる。上記アクリル系粘着剤層の厚さは、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0050】上記アクリル系粘着剤層によって、耐火断熱シートの鉄骨への仮止めや、耐火断熱シート面への外壁の仮止めを容易に行うことができ、作業性を向上させることができる。

【0051】本発明の耐火断熱シートは、壁耐火用途、鉄骨耐火用途等に好適に用いられる。壁耐火用途に用いる場合は、まず、耐火断熱シートを接着剤等で外壁に接着した後、耐火断熱シートの外側から金網、金属板、セラミック材料(板、ブランケット等)等の固定用面材で押さえる。この面材は、耐火断熱シートを貼付けた後施工してもよく、予め面材と耐火断熱シートとを一体化したのを使用してもよい。上記面材は、例えば、その外側からピン、釘、ネジ等で固定される。

【0052】また、鉄骨耐火用途に用いる場合は、耐火断熱シートをH鋼の外面にはわせるようにして、接着剤等で取付けてもよく、予め箱型の枠の内側に耐火断熱シートを取付け、箱型の枠ごとH鋼にはめ込んでよい。

【0053】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0054】(実施例1~6、比較例1~5)表1及び2に示した配合量の、アルミナーシカ系セラミック繊維(繊維径 $2 \sim 4 \mu\text{m}$)、ロックウール繊維(ニチアス社製「MGウール」)、ポリビニルアルコール(クラレ社製「PVA-117」)、ケイ酸ナトリウム(和光純薬社製)、ポリリン酸アンモニウム(ヘキスト社製「AP-422」)、 α -ブチルホスホン酸(和光純薬社製)、赤リン(ヘキスト社製)、中和処理された熱膨張性黒鉛(東ソー社製「GREP-EG」)、水酸化アルミニウム(昭和電工社製「H-31」)、水酸化マグネシウム(協和化学社製「キスマ5B」)、炭酸カルシウム(備北粉化社製「ホワイトンBF-300」)、及び、炭酸亜鉛(堺化学社製)を、攪拌しながら水中に分散させてスラリーとした。得られたスラリーをシート状に広げた後、乾燥、プレスして厚み 5 mm の耐火断熱シートを作製した。

【0055】上記で得られた耐火断熱シートにつき、下記の性能評価を行い、その結果を表1及び2に示した。

(1) 膨張倍率

上記耐火断熱シートを $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ のサイズに切断して試験片を作製した。この試験片をコーンカロリメーター(ATLAS社製「CONE 2A」)を用いて、 50 kW/cm^2 の照射熱量を与えて燃焼させた後、燃焼残渣の厚みを測定し、次式より膨張倍率を算出

した。

膨張倍率＝燃焼残渣厚み／耐火断熱シート初期厚み
表中、膨張倍率が3以上のものを○、膨張倍率が3未満のものを×、で示した。尚、膨張倍率が5以上のものは高い断熱性能を発現し、十分な耐火性能を示す。

【0056】(2) 燃焼残渣硬さ(形状保持性)
燃焼残渣の破断強度を微小圧縮試験機(カトーテック社製「フィンガーフィリングテスター」)を用いて測定した。表中、破断強度が極大値として観測されるものを○、破断強度が極大値として観測されないものを×で、

示した。極大値が観測されるものでは加熱後の形状保持性が高いため、膨張断熱層を垂直に立てた場合にも、該断熱層が崩れることなく保持され、優れた耐火性能を発現する。

【0057】(3) 充填剤担持状態
耐火断熱シートを、 $R=10\text{mm}$ で90度に折り曲げた際に、不織布内部から充填剤がこぼれなかったものを○、こぼれたものを×、で示した。

【0058】

【表1】

(mg/cm^2 不織布)

| | | 実 施 例 | | | | | |
|-------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 不織 燃焼 性 | セラミック繊維 | 100 | — | 100 | 100 | 50 | 100 |
| | ロックウール繊維 | — | 100 | — | — | 50 | — |
| バダ イ ン | ボパール | — | — | 10 | — | 5 | — |
| | ケイ酸ナトリウム | — | — | — | 20 | 10 | — |
| リン 化 合 物 | トリリン酸 | 700 | — | — | 500 | 1000 | 1000 |
| | ヒ酸 | — | 1000 | — | — | — | — |
| | 赤リン | — | — | 500 | 100 | — | — |
| 熱膨張性黒鉛 | | 100 | 800 | 200 | 50 | 100 | 5 |
| 含無 水機 物 | 水酸化アルミニウム | — | 300 | — | 100 | 500 | — |
| | 水酸化マグネシウム | — | — | — | 100 | — | 500 |
| 無炭 酸機 物 | 炭酸カルシウム | — | — | 500 | 100 | 500 | 300 |
| | 炭酸亜鉛 | — | — | — | 100 | — | — |
| 不織布の厚さ (mm) | | 5 | 2 | 6 | 0.6 | 3 | 8 |
| 性 能 評 価 | 膨 張 倍 率 (倍) | ○ (20) | ○ (15) | ○ (40) | ○ (10) | ○ (22) | ○ (5) |
| | 燃焼残渣硬さ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 充填剤保持状態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0059】

【表2】

(mg/cm³ 不織布)

| | | 比較例 | | | | |
|---------------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 不燃繊維 (セラミック繊維) | | 100 | 100 | 100 | 100 | 50 |
| リン化合物 (ポリリン酸アンモニウム) | | — | 30 | 2000 | 100 | 100 |
| 熱膨張性黒鉛 | | 20 | 20 | 50 | 3 | 250 |
| 含水無機物 (水酸化アルミニウム) | | — | 80 | — | — | 80 |
| 無機炭酸塩 (炭酸カルシウム) | | — | 50 | — | — | 100 |
| 不織布の厚さ (mm) | | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 |
| 性能評価 | 膨張倍率 (倍) | ○ (10) | ○ (10) | ○ (2) | ○ (2) | ○ (10) |
| | 燃焼残渣硬さ | × | × | ○ | ○ | × |
| | 充填剤保持状態 | ○ | ○ | × | ○ | ○ |

【0060】(実施例7、8、比較例6)表3に示した配合量の、アルミナ-シリカ系セラミック繊維(繊維系2~4 μ m)、ポリビニルアルコール(クラレ社製「PVA-117」)、ポリリン酸アンモニウム(ヘキスト社製「AP-422」)、赤リン(ヘキスト社製)、中和処理された熱膨張性黒鉛(東ソー社製「GREP-EG」)、及び、炭酸カルシウム(備北粉化社製「ホワイトンBF-300」)を攪拌しながら水中に分散させ、スラリーとした。得られたスラリーを金網に含浸させるように、シート状に広げて所定の厚みにした後、乾燥、プレスして、金網層が挿入された耐火断熱シートを作製した。尚、比較例6については、金網を使用せずに耐火断熱シートを作製した。

【0061】上記で得られた耐火断熱シートにつき、下記の性能評価を行い、その結果を表3に示した。

- (1) 膨張倍率 実施例1と同様にして行った。
- (2) 燃焼残渣硬さ(形状保持性) 実施例1と同様にして行った。
- (3) 充填剤保持状態 実施例1と同様にして行った。

【0062】(4) 作業性

断面サイズ200mm×400mm×長さ1600mmのH鋼の外周面に、幅400mmで成形された耐火断熱シートを巻き付けて仮止めする作業を10回繰り返して行い、10回の作業に要する時間を測定した。尚、仮止め方法としては、H鋼の外周面に沿って耐火断熱シートを置き、角部で折り曲げ加工を行い、仮止め用の粘着テープや接着剤等を使用することなく、H鋼の外周面に固定した。尚、比較例6については、H鋼の外周面の数箇所に仮止め用の両面粘着テープを貼付した後、H鋼面に沿わせて耐火断熱シートを配置し、粘着テープ部分に圧着してH鋼上に仮止めした。

【0063】

【表3】

(mg/cm³ 不織布)

| | | 実施例 | | | 比較例 |
|-----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----|
| | | 7 | 8 | 6 | |
| 不燃繊維 (セラミック繊維) | | 100 | 100 | 100 | |
| バインダー (ボンド) | | — | 10 | — | |
| リン化合物 | ポリリン酸アンモニウム | 700 | — | — | |
| | 赤リン | | 500 | | |
| 熱膨張性黒鉛 | | 100 | 200 | 20 | |
| 無機炭酸塩 (炭酸カルシウム) | | — | 50 | — | |
| 金網 | 厚み (mm) | 1 | 1 | — | |
| | メッシュ | 70 | 80 | — | |
| 不織布の厚さ (mm) | | 5 | 6 | 5 | |
| 性能評価 | 膨張倍率 (倍) | ○ (20) | ○ (40) | ○ (10) | |
| | 燃焼残渣硬さ | ○ | ○ | × | |
| | 充填剤保持状態 | ○ | ○ | ○ | |
| | 作業性 (分) | 32 | 31 | 58 | |

【0064】(実施例9、比較例7、8)

アクリル系粘着剤 (A) の調製

2-エチルヘキシルアクリレート85重量部、アクリル酸15重量部、シランカップリング剤(信越シリコーン社製「KBM503」、成分: γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)2重量部、光ラジカル重合開始剤(チバガイギー社製「イルガキュア651」)1重量部、及び、架橋剤(ヘキサジオールジグリレート)0.05重量部からなる組成物液を十分に攪拌した後、窒素ガスでバブリングを行い、組成物液中の溶存酸素を除去した。次いで、上記組成物離型処理した2枚のポリエチレンテレフタレートフィルム間に、50 μ m厚みとなるように挟み込んだ後、波長360nmの紫外線

を $1\text{mw}/\text{cm}^2$ の強度で15分間照射し、アクリル系粘着剤層を調製した。

【0065】アクリル系粘着剤（B）の調製
シランカップリング剤を全く使用しなかったこと以外は、アクリル系粘着剤（A）と同様にして、アクリル系粘着剤層を調製した。

【0066】アルミナーシカ系セラミック繊維（繊維系 $2\sim 4\mu\text{m}$ ）100重量部、ポリリン酸アンモニウム（ヘキスト社製「AP-422」）700重量部及び中和処理された熱膨張性黒鉛（東ソー社製「GREP-E G」）を攪拌しながら水中に分散させ、スラリーとした。得られたスラリーをシート状に広げて所定の厚みにした後、乾燥、プレスして、耐火断熱シートを作製した。次いで、上記耐火断熱シートの片面に、上記で調製したアクリル系粘着剤層を、常温下で気泡の巻き込みがないように、 $10\text{kg}/1000\text{mm}$ の圧力で圧着、積層して粘着剤層を有する耐火断熱シートを得た。

【0067】上記で得られた耐火断熱シートにつき、下記の性能評価を行い、その結果を表4に示した。

（1）膨張倍率 実施例1と同様にして行った。

（2）作業性 実施例7と同様にして行った。

【0068】（3）アンカー性

粘着剤層を有する耐火断熱シートを、 $20\text{mm}\times 100\text{mm}$ のサイズに切断し、エタノールで十分に洗浄したSUS304板上に、貼付面が $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ となるように、耐火断熱シートの粘着剤層を貼付けた後、 2kg ローラーを2往復させて圧着し、試験用サンプルを得た。この試験用サンプルを 23°C 、相対湿度60%の環境下で養生した後 50°C で1時間放置し、さらに 50°C の環境下で、図1に示すように、試験用サンプルの貼付していない部分に 400g の重りをぶら下げて1時間後における落下の有無を観察した。尚、落下した場合は剥離状況を観察した。

【0069】（4）耐火性

断面サイズ $200\text{mm}\times 400\text{mm}\times$ 長さ 1600mm のH鋼の外周面に、 5mm 厚の耐火断熱シートをはわせるように被覆し、ダクトピンで溶接固定した試験サンプルについて、JIS A1304に準拠して、炉内温度

を1時間で 925°C まで昇温した後H鋼の温度を測定し、1時間後の平均温度が 350°C 以下であるものを○と表示した。

【0070】

【表4】

| | | (mg/cm ² 不織布) | | |
|------------------------------|----------|--------------------------|------------|------------|
| | | 実施例 | 比較例 | |
| | | 9 | 7 | 8 |
| 粘着剤層 | 種類 | A | B | — |
| | 厚み (mm) | 50 | 50 | — |
| 不織布の厚さ (mm) | | 5 | 5 | 5 |
| 性能評価 | 膨張倍率 (倍) | ○ (20) | ○ (20) | ○ (10) |
| | 作業性 (分) | 32 | 32 | 61 |
| | アンカー性 | 落下 | ○ | × |
| | | 剥離状態 | — | 粘着剤と不織布界面 |
| 耐火性 (H鋼温度 $^\circ\text{C}$) | | | ○ (338) | ○ (341) |
| | | | | ○ (345) |

【0071】アンカー性評価結果より、シランカップリング剤の添加により、耐火断熱シートと粘着剤層とのアンカー性が大きく向上した。また、耐火性の評価から、耐火断熱シートの性能が発揮され、1時間耐火の性能評価でH鋼の温度が 350°C 以下であった。

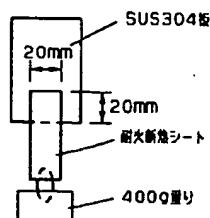
【0072】

【発明の効果】本発明の耐火断熱シートは、上述の構成であり、加熱・燃焼時に体積膨張することによって強固な断熱膨張層を形成し、優れた耐火性能を発現する。特に、耐火断熱シート中に金網の層や、耐火断熱シートの片面又は両面に粘着剤層を設けることによって作業性が向上するので、曲面や角部への施工が容易になる。従って、壁耐火用途、鉄骨耐火用途H鋼の表面被覆等の用途に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アンカー性の評価方法を示す模式図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

D 0 6 M 15/27

// D 0 3 D 15/12

F I

D 0 3 D 15/12

Z

D 0 6 M 11/00

Z

(72)発明者 天野 裕文

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学
工業株式会社内

(72)発明者 沼田 憲男

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学
工業株式会社内